

Az: 10000514.4-45₁

AT: 08.01.00

DaimlerChrysler AG
StuttgartFTP/S koh
05.01.2000Brennstoffzellensystem

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Brennstoffzellensystems mit den Merkmalen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 6.

Für die Alltagstauglichkeit von Brennstoffzellensystemen, insbesondere beim Einsatz in Fahrzeugen, sind Frostsicherheit und Kaltstarttauglichkeit wesentliche Kriterien. Für Brennstoffzellensystem bedeutet dies wegen der vorhandenen Mengen an Wasser ein Problem. Auch für die sogenannte Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die wegen des Direktbetriebes mit flüssigem Brennmittel/Kühlmittelgemisch sehr weitreichende Systemvereinfachungen erwarten läßt, ist das Frostschutz- und Kaltstartproblem bislang ungelöst.

Ein gattungsgemäßes Brennstoffzellensystem ist aus der DE 198 07 876 A1 bekannt. Dort wird auf der Anodenseite ein flüssiges Methanol/Wassergemisch im Kreislauf geführt. Zur Gewährleistung einer konstanten Methanolkonzentration wird aus einem Vorratsbehälter Methanol in den Anodenkreislauf zudosiert. Die Dosiermenge wird dabei mit Hilfe eines Konzentrationssensors im Anodenkreislauf ermittelt. Als Kühlmittel werden Flüssigkeiten oder ionische beziehungsweise nichtionische Zusätze zum Wasser mit guten Frostschutzeigenschaften vorgeschlagen.

Insbesondere für eine DMFC sind solche geeigneten Kühlmittel derzeit und wohl auch in absehbarer Zeit nicht verfügbar. Der physikalische Hintergrund ist der folgende:

Die DMFC wird üblicherweise bei Temperaturen um etwa 100° C betrieben. Die Methanolkonzentration liegt typischerweise zwischen 0,5 und 2 mol/l beziehungsweise 1,6 und 6,4 Gewichtsprozent. Ursache ist die Methanolpermeabilität verfügbarer Membranen. Wird Methanol in höheren Konzentrationen eingesetzt, diffundiert das überschüssige Methanol durch die Membran zur Kathode. Die Folge ist ein drastisch verringerter Wirkungsgrad. Andererseits beträgt die kryoskopische Konstante des Wassers 1,86 K kg/mol, das heißt pro mol/kg zugesetzten Additivs sinkt der Gefrierpunkt um nur 1,86 °C. Da es sich um eine kolligative Eigenschaft handelt, ist dieser Wert unabhängig von der Art des Additives. Der Gefrierpunkt der üblicherweise verwendeten Wasser/Methanolgemische liegt damit bei etwa -1 bis -4 °C.

Um zum Beispiel Frostschutz bis -30 °C zu gewährleisten, wird jedoch ein Additiv in einer Konzentration von über 16 mol/kg benötigt. Ein solches Additiv ist gegenwärtig nicht verfügbar. Ganz prinzipiell wird es auch langfristig nicht verfügbar sein, denn selbst ein relativ kleines Molekül mit einer angenommen Molmasse von 50 g/mol würde in einer Konzentration von 800 g/kg benötigt. Ein Gemisch dieser Zusammensetzung reicht jedoch nicht mehr aus, um die Anode stöchiometrisch mit Wasser zu versorgen. Für die Anodenreaktion werden jedoch Wasser und Methanol im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 benötigt. Alle Salze, Säuren und Basen kommen als Frostschutzadditive nicht in Frage, weil sie die elektrische Leitfähigkeit des Kühlwassers erhöhen und somit unweigerlich zu Kurzschlußströmen im Stack führen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung ein mittels flüssigem Brennmittel/Kühlmittelgemisch betriebenes Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Brennstoffzellensystems mit verbesserten Frostschutz- und Kaltstarteigenschaften zu schaffen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 6 gelöst.

Durch eine Erhöhung der Brennmittelkonzentration in der Anodenkreisleitung bei sinkender Temperatur wird der Gefrierpunkt des Brennmittel/Kühlmittelgemisches erhöht und somit Frostschutz gewährleistet, wobei sich gleichzeitig der Wirkungsgrad im Normalbetrieb des Systems nicht verschlechtert. Mit dieser Maßnahme wird ein Frostschutz bis -35°C möglich. Gleichzeitig wird das Kaltstartverhalten durch eine schnellere Erwärmung der Brennstoffzelle verbessert, weil das Brennmittel aufgrund der erhöhten Konzentration vermehrt durch die Membran zur Kathode diffundiert und dort nach dem Start der Luftversorgung sofort katalytisch unter Wärmeabgabe oxidiert wird. Dadurch wird der Kaltstartvorgang erheblich beschleunigt.

Durch die Verwendung eines kombinierten Konzentrations- und Temperatursensors können Bauteile eingespart und somit die Kosten und der benötigte Bauraum reduziert werden.

Die Frostsicherheit kann auf einfache Weise dadurch gewährleistet werden, daß die Brennmittelkonzentration in der Anodenkreisleitung entweder durch kontinuierliche Anpassung des Konzentrations-Sollwertes an die sinkende Temperatur erhöht oder durch Vergleich der ermittelten Temperatur mit einer vorgegeben Temperaturschwelle sprunghaft angehoben wird.

Durch den Einsatz mehrerer Temperaturschwellen kann die zusätzlich benötigte Brennmittelmenge trotz ausreichendem Frostschutz reduziert und somit der Wirkungsgrad insgesamt verbessert werden. In diesem Fall wird nämlich das System nicht immer sofort beim Unterschreiten eines Temperaturschwellwertes auf einen maximalen Frostschutz umgestellt, sondern der Frostschutz wird an die tatsächliche Temperatur angepaßt.

Durch die Aktivierung der Temperaturüberwachung nur bei abgeschaltetem Brennstoffzellensystem wird der Aufwand reduziert. Gleichzeitig bedeutet dies aber kein Nachteil, weil das System

während des Betriebs immer ausreichend warm ist und daher kein zusätzlicher Frostschutz notwendig ist.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung, die den Prinzipaufbau eines vereinfacht dargestellten Brennstoffzellensystems zeigt, näher beschrieben.

Die insgesamt mit 1 bezeichnete Brennstoffzelle besteht aus einem Anodenraum 2 und einem Kathodenraum 3, die durch eine protonenleitende Membran 4 voneinander getrennt sind. Über eine Anodenkreisleitung 5, die einen Anodenraumausgang 6 mit einem Anodenraumeingang 7 der Brennstoffzelle 1 verbindet, wird ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch durch den Anodenraum 2 geführt. Als Brennmittel kann hierbei jede geeignete, bei Zimmertemperatur flüssige und elektrochemisch oxidierbare Substanz verwendet werden. Das im Ausführungsbeispiel beschriebene System wird mit flüssigem Methanol als Brennmittel und Wasser als Kühlmittel betrieben. Obwohl im folgenden nur noch die Verwendung eines Methanol/Wassergemisches beschrieben wird, soll der Schutzbereich dieser Anmeldung jedoch nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt werden. Ein solches mit flüssigem Methanol/Wassergemisch betriebenes System wird üblicherweise als Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) bezeichnet.

In den Kathodenraum 3 wird über eine Kathodenzuleitung 8 ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet. Gemäß Ausführungsbeispiel wird hierzu Umgebungsluft verwendet. In der Brennstoffzelle 1 wird das Brennmittel an der Anode oxidiert, der Luftsauerstoff an der Kathode reduziert. Hierzu wird die protonenleitende Membran 4 auf den entsprechenden Oberflächen mit geeigneten Katalysatoren, wie zum Beispiel hochoberflächige Edelmetallmohre oder getragene Katalysatoren beschichtet. Von der Anodenseite können nun Protonen durch die protonenleitende Membran 4 wandern und sich an der Kathodenseite mit den Sauerstoffionen zu Wasser verbinden. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht

zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Durch Parallelbeziehungsweise Hintereinanderschaltung vieler solcher Zellen zu einem sogenannten Stack können auch höhere Spannungen und Stromstärken erreicht werden.

Als Produkt entsteht am Anodenausgang ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Dieses Flüssigkeits/-Gasgemisch wird über die Anodenkreisleitung 5 aus dem Anodenraum 2 abgeführt. Die Restsauerstoff und Wasserdampf enthaltende Kathodenabluft wird über eine Kathodenabgasleitung 9 abgeführt. Um einen guten Wirkungsgrad zu erhalten kann die Umgebungsluft im Kathodenraum 3 vorzugsweise mit Überdruck bereitgestellt werden.

Auf der Anodenseite wird das Methanol/Wassergemisch mit Hilfe einer Pumpe 10 bei einem vorgegebenem Druck durch die Anodenkreisleitung 5 zirkuliert. Das Verhältnis von Wasser zu Methanol in der Anodenkreisleitung 5 wird mit Hilfe eines Sensors 11, der die Methanolkonzentration in der Anodenkreisleitung 5 mißt, eingestellt. In Abhängigkeit von diesem Sensorsignal erfolgt dann üblicherweise eine Konzentrationsregelung für das Methanol/Wassergemisch, wobei das flüssige Methanol aus einem Methanolvorratsbehälter 12 über eine Zuführungsleitung 13 zugeführt und mit Hilfe einer nicht näher gezeigten Einspritzdüse 14 in die Anodenkreisleitung 5 eingespritzt wird. Der Einspritzdruck wird durch eine in der Zuführungsleitung 13 angeordneten Einspritzpumpe 15 erzeugt. Die Methanoldosierung erfolgt durch eine geeignete Ansteuerung der Einspritzdüse 14. Hierfür ist ein Steuergerät 17 vorgesehen, welches über gepunktet eingezeichnete Mess- beziehungsweise Steuerleitungen mit der Pumpe 10, dem Sensor 11, der Einspritzpumpe 15, der Einspritzdüse 14 und gegebenenfalls weiteren Komponenten verbunden ist. Dem Anodenraum 2 wird somit ständig ein Methanol/Wassergemisch mit vorzugsweise konstanter Methanolkonzentration zugeführt. Es ist aber auch denkbar, auch während des Betriebs des Brennstoffzellensystems die Methanolkonzentration zu variieren.

Auf der Anodenseite wird mit Hilfe eines Gasabscheiders 16 das mit Methanol- und Wasserdampf angereicherte Kohlendioxid aus dem Flüssigkeits/Gasgemisch in der Anodenkreisleitung 5 abgetrennt. Dabei soll ein zu hoher Methanolaustrag über das Kohlendioxidgas verhindert werden, da sonst der Gesamtwirkungsgrad des Systems verringert wird und gleichzeitig unverbranntes Methanol an die Umgebung abgegeben würde. Entgegen dem in der Zeichnung vereinfacht dargestellten Gasabscheider werden hierzu üblicherweise aufwendigere Vorrichtung eingesetzt.

Weiterhin ist eine Vorrichtung zur Ermittlung einer Temperatur T_{ist} vorgesehen. Hierzu können übliche Temperatursensoren verwendet werden. Vorteilhaft ist es, wenn der Sensor 11 als kombinierter Konzentrations- und Temperatursensor ausgeführt ist. Dadurch können zusätzliche Bauteile eingespart werden. Es ist jedoch selbstverständlich auch möglich einen separaten Temperatursensor vorzusehen. Gemäß Ausführungsbeispiel ist der Sensor 11 in der Anodenkreisleitung 5 zwischen dem Gasabscheider 16 und der Pumpe 10 angeordnet. Es ist jedoch auch möglich, den Sensor 11 an einer anderen Stelle in der Anodenkreisleitung 5 oder auch direkt in der Brennstoffzelle 1 anzuordnen. Möglich ist es auch, einen Temperatursensor zu verwenden, der die Umgebungstemperatur mißt. Damit könnte allerdings die nach dem Abschalten in dem System noch enthaltene Wärme nicht berücksichtigt werden.

Erfindungsgemäß wird der Frostschutz für das System dadurch gewährleistet, daß die Konzentration K_{MeOH} des Methanol/Wassergemischs an die Temperatur T_{ist} in der Anodenkreisleitung 5 beziehungsweise an die herrschende Umgebungstemperatur angepaßt wird. Fällt die Temperatur T_{ist} , so wird die Konzentration K_{MeOH} erhöht und somit der Gefrierpunkt des Methanol/Wassergemisches erniedrigt. Dadurch wird der Frostschutz gewährleistet. Beim Kaltstart des Systems führt die erhöhte Methanolkonzentration K_{MeOH} außerdem zu einer schnelleren Erwärmung der Brennstoffzelle 1, weil das Methanol vermehrt durch die Membran 4 zur Kathode 3 diffundiert und dort nach dem Start der Luftver-

sorgung sofort katalytisch unter Wärmeabgabe oxidiert wird. Dadurch wird er Kaltstartvorgang erheblich beschleunigt. Vorzugsweise erfolgt die Temperaturüberwachung und die damit verbundene Konzentrationsanpassung nur im Stillstand des Systems, weil im Betrieb der Brennstoffzelle 1 die Temperaturen ausreichend hoch sind. Allerdings kann für andere Anwendungsfälle die Temperatur auch während des Betriebs überwacht werden.

Der Sensor 11 überwacht permanent die Temperatur T_{ist} und gegebenenfalls die Konzentration K_{MeOH} des Methanol/Wassergemisches. Im Steuergerät 17 wird dann die gemessene Temperatur T_{ist} mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert $T_{schwell}$ verglichen. Sobald im Stillstand die Temperatur T_{ist} unter den Temperaturschwellwert $T_{schwell}$ fällt, zum Beispiel unter $0^{\circ}C$, wird die Methanolkonzentration K_{MeOH} in der Anodenkreisleitung 5 erhöht, indem zusätzliches Methanol in die Anodenkreisleitung 5 zugeführt wird. Hierzu wird die Einspritzpumpe 15 und die Einspritzdüse 14 vom Steuergerät 17 entsprechend angesteuert. Die Konzentrationserhöhung kann entweder durch einmaliges Zugeben einer vorgegebenen Methanolmenge oder anhand einer Regelung durch eine Konzentrationsüberwachung erfolgen. Im zweiten Fall ist es vorteilhaft, das Methanol/Wassergemisch in der Anodenkreisleitung 5 zumindest während des Regelvorganges zusätzlich mit Hilfe der Pumpe 10 umzuwälzen, damit die Konzentration laufend ausgeglichen wird. Außerdem ist dann der Konzentrationssensor 11 vorzugsweise stromauf der Einspritzdüse 14 in der Anodenkreisleitung 5 angeordnet, damit bei der Regelung der Sollwert K_{soll} für die Methanolkonzentration erst dann erreicht wird, wenn sich die Konzentration über die gesamte Anodenkreisleitung 5 bis zum Sensor 11 ausgebreitet hat.

Im Falle einer Regelung der Methanolkonzentration K_{MeOH} wird im Steuergerät 17 ein Konzentrations-Sollwert K_{soll} in Abhängigkeit der aktuellen Temperatur T_{ist} vorgegeben und dann die tatsächliche Methanolkonzentration K_{MeOH} anhand üblicher Steuer- oder Regelverfahren durch Ansteuerung der Einspritzpumpe 15 und des

Einspritzventils 14 auf den vorgegebenen Konzentrations-Sollwert K_{soll} eingestellt. Eine Steuerung kann beispielsweise anhand eines im Steuergerät 17 abgelegten Kennfeldes erfolgen, wobei das Kennfeld vorgegebene Einspritzmengen für das Methanol in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur T_{ist} und der aktuellen Methanolkonzentration K_{MeOH} in der Anodenkreisleitung 5 enthält.

Alternativ können auch mehrere Temperaturschwellen T_{schwell_i} vorgegeben werden, wobei dann, wenn bei sinkender Temperatur T_{ist} die nächst niedrigere Temperaturschwelle $T_{\text{schwell}_{i+1}}$ unterschritten wird, jeweils eine weitere vorgegebene Methanolmenge zugegeben oder eine höhere Methanolkonzentration K_{MeOH} eingestellt wird. Damit wird das System nicht immer sofort auf einen maximalen Frostschutz umgestellt, sondern der Frostschutz wird an die tatsächliche Temperatur angepaßt. Dadurch kann die zusätzlich benötigte Methanolmenge trotz ausreichendem Frostschutz reduziert und somit der Wirkungsgrad insgesamt verbessert werden.

Neben der Brennstoffzelle 1 selbst können auf diese Art und Weise gegebenenfalls noch weitere gefährdete Komponenten in dem System durch Zugabe von Methanol in einer für den Frostschutz ausreichenden Konzentration in Abhängigkeit von der momentanen Temperatur geschützt werden.

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S koh
05.01.2000

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem (1) mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung (8) zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum (3), mit einer Kathodenabgasleitung (9), einer Anodenkreisleitung (5) zur Kreislaufführung eines flüssigen Brennmittel/Kühlmittelgemisches zwischen dem Anodenraumausgang (6) und dem Anodenraumeingang (7), mit einer Vorrichtung (11) zur Bestimmung der Brennmittelkonzentration (K_{MeOH}) in der Anodenkreisleitung (5), mit einem Brennmittelvorratsbehälter (12), mit einer Leitung (13) zur Zufuhr von Brennmittel aus dem Brennmittelvorratsbehälter (12) in die Anodenkreisleitung (5), mit einer in der Leitung (13) angeordneten Vorrichtung (14) zur Dosierung des zugeführten Brennmittels in Abhängigkeit von der Brennmittelkonzentration (K_{MeOH}),

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine Vorrichtung (11) zur Ermittlung einer Temperatur (T_{ist}) vorgesehen ist und daß die Vorrichtung (14) zur Dosierung des zugeführten Brennmittels bei sinkender Temperatur (T_{ist}) zur Erhöhung der Brennmittelkonzentration (K_{MeOH}) in der Anodenkreisleitung (5) ansteuerbar ist.

2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine Vorrichtung (17) zum Vergleichen der ermittelten Temperatur (T_{ist}) mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert ($T_{schwell}$) vorgesehen ist und daß die Vorrichtung (14) zur Dosierung des zugeführten Brennmittels beim Unterschreiten des Temperaturschwellwertes ($T_{schwell}$) zur Erhöhung der Brennmittel-

konzentration (K_{MeOH}) in der Anodenkreisleitung (5) ansteuerbar ist.

3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sensor (11) zur Erfassung der Umgebungstemperatur (T_{ist}) oder der Temperatur (T_{ist}) des Brennmittel/Kühlmittelgemisches in der Anodenkreisleitung (5) vorgesehen ist.

4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein kombinierter Konzentrations- und Temperatursensor (11) in der Anodenkreisleitung (5) vorgesehen ist.

5. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor (11) zwischen dem Anodenraumausgang (6) und der Dosiervorrichtung (14) in der Anodenkreisleitung (5) angeordnet ist.

6. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, wobei der Kathodenraum (3) mit einem sauerstoffhaltigen Gas beaufschlagt wird, wobei ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch mit Hilfe einer Anodenkreisleitung (5) durch den Anodenraum (2) geführt wird, und wobei die Brennmittelkonzentration (K_{MeOH}) während des Betriebs des Brennstoffzellensystems (1) auf einem vorgegebenen Konzentrations-Sollwert (K_{sol1}) gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umgebungstemperatur (T_{ist}) und/oder die Temperatur (T_{ist}) des Brennmittel/Kühlmittelgemisches in der Anodenkreisleitung (5) ermittelt wird und daß bei sinkender Temperatur (T_{ist}) zur Gewährleistung eines ausreichenden Frostschutzes die Brennmittelkonzentration (K_{MeOH}) in der Anodenkreisleitung (5) erhöht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Konzentrations-Sollwert (K_{Soll}) in Abhängigkeit der
ermittelten Temperatur (T_{ist}) vorgegeben wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß laufend die ermittelte Temperatur (T_{ist}) mit einem vor-
gegebenen Temperaturschwellwert (T_{Schwell}) verglichen wird, und
daß dann, wenn die ermittelte Temperatur (T_{ist}) den Temperatur-
schwellwert (T_{Schwell}) unterschreitet, die Brennmittelkonzentra-
tion (K_{MeOH}) in der Anodenkreisleitung (5) erhöht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß mehrere Temperaturschwellen (T_{Schwell_i}) vorgegeben werden,
wobei dann, wenn bei sinkender Temperatur (T_{ist}) die nächst
niedrigere Temperaturschwelle ($T_{\text{Schwell}_{i+1}}$) unterschritten wird,
die Brennmittelkonzentration (K_{MeOH}) in der Anodenkreisleitung
(5) jeweils weiter erhöht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß bei Unterschreiten eines vorgegeben Temperaturschwellwertes
(T_{Schwell}) eine vorgegebene Brennmittelmenge in die Anoden-
kreisleitung (5) zugegeben oder der vorgegebene Konzentrations-
Sollwert (K_{Soll}) erhöht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperaturüberwachung nur bei abgeschaltetem Brenn-
stoffzellensystem (1) aktiviert ist.

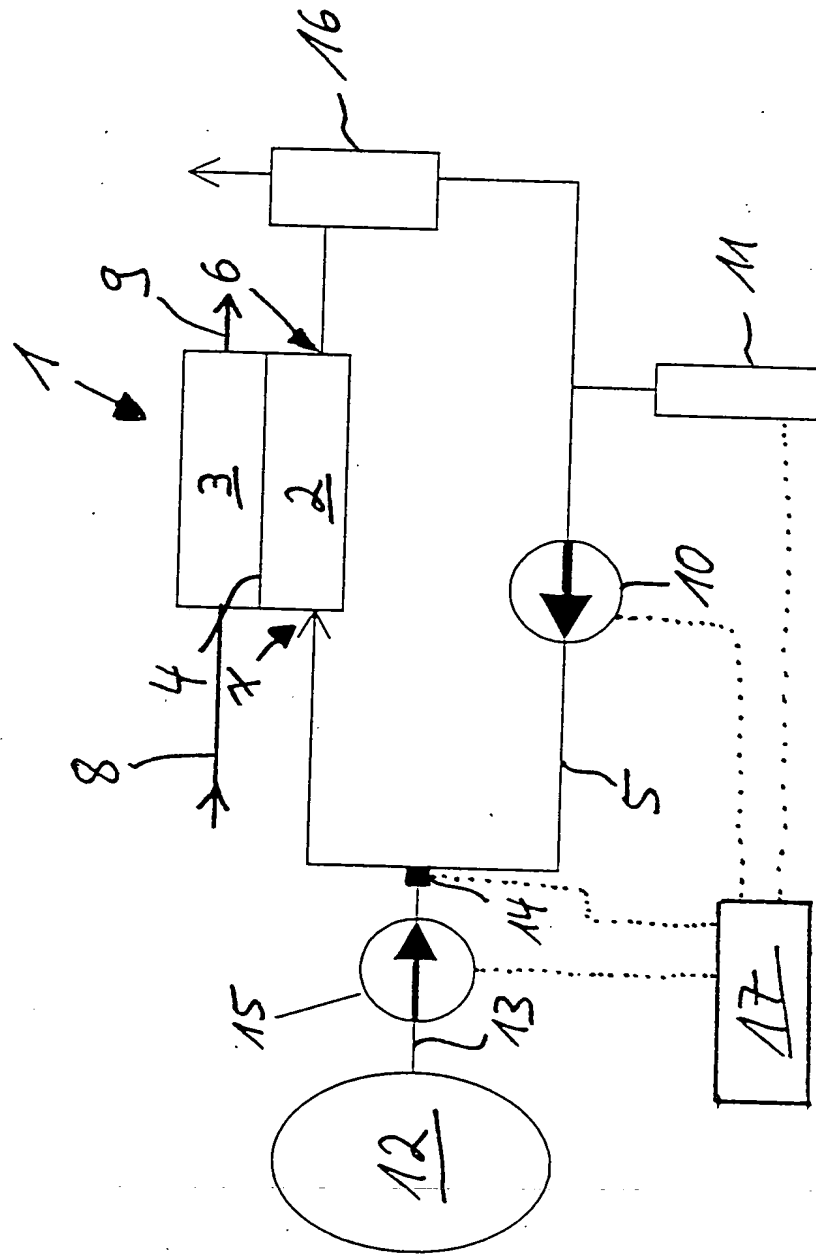


Fig. 1

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S koh
05.01.2000

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind. Der Kathodenraum wird von einem sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Durch den Anodenraum wird ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch, vorzugsweise ein Methanol/Wassergemisch im Kreislauf geführt. Erfindungsgemäß wird zur Verbesserung des Frostschutzes und der Kaltstartfähigkeit vorgeschlagen, auch bei Stillstand eine Temperatur im Brennstoffzellensystem zu überwachen und bei sinkender Temperatur die Brennmittelkonzentration im Anodenkreislauf zu erhöhen.